

IMPROVEMENTS IN AND RELATING TO DEPOSITED STRUCTURES**Publication number:** JP2006517329T**Publication date:** 2006-07-20**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- **international:** H01M8/02; B05D1/26; B29C67/00; B41J2/01; C09D11/00; H01M4/88; H01M8/12; H01M8/02; B05D1/26; B29C67/00; B41J2/01; C09D11/00; H01M4/88; H01M8/12;
- **European:** H01M8/12E; B29C67/00L2B2; B29C67/00L4D2; B41J2/01; C09D11/00C; C09D11/00C8; H01M4/88

Application number: JP20050518718T 20040108**Priority number(s):** GB20030000533 20030110; GB20030000529 20030110; WO2004GB00045 20040108**Also published as:**

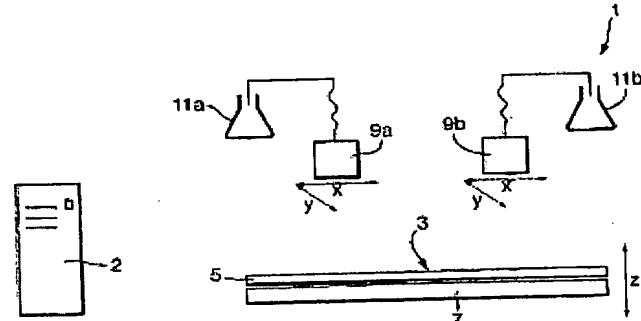
WO2004062890 (A3)
WO2004062890 (A2)
EP1581597 (A3)
EP1581597 (A2)
US2006172168 (A1)

[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2006517329T

Abstract of corresponding document: **WO2004062890**

A composition, method and apparatus for ink jet deposition of structures are described. Structures which may be deposited have many advantages as a result of their small scale. This is believed to be a result of the sub-micron sized loading used in the composition. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are a particular structure which may advantageously be deposited.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The process which is the manufacture approach of the solid-state structure and fills up each of two or more reservoirs with the selected ink containing the solid material loading object of the particle of nano size, It is the process which carries out the regurgitation of the ink chosen from the print head connected to the corresponding reservoir toward the medium front face. Said print head and a medium front face are the manufacture approach including the process which carries out the regurgitation of the movable ink to mutual in the 3rd direction which is the flat surface defined by the 1st and 2nd directions, and intersects perpendicularly to this flat surface.

[Claim 2]

It is the approach according to claim 1 to which said solid-state structure is generated as two or more layers, and it adheres when each class carries out the regurgitation of at least one selected ink towards said medium front face.

[Claim 3]

The configuration which said solid-state structure follows is an approach according to claim 2 generated by carrying out the regurgitation of the ink chosen toward said medium front face so that the set of a part which said layer piled up selectively at least might be formed selectively.

[Claim 4]

An approach given in either of claims 1-3 including the process which carries out the regurgitation of said fugacity ingredient toward said medium front face from the print head which filled up the reservoir with the fugacity ingredient and was connected to said reservoir.

[Claim 5]

An approach given in either of claims 1-4 which separate said structure from said medium front face.

[Claim 6]

An approach given in either of claims 1-5 including the process which chooses said solid material loading object so that the structure which has an anode, a cathode, and an electrolyte may be formed.

[Claim 7]

It is the manufacture approach of a solid oxide fuel cell. To each of two or more reservoirs An anode, It is the process filled up with an electrolyte and the selected ink equivalent to a cathode ingredient. Said solid oxide fuel cell is generated as two or more layers including the process in which each of ink contains the solid material loading object of the particle of nano size. Each layer The manufacture approach to which it adheres by carrying out the regurgitation of at least one selected ink toward a medium front face so that an electrolyte layer may separate a cathode and an anode layer and may form a cell.

[Claim 8]

Said layer is an approach [removable from said medium front face] according to claim 7.

[Claim 9]

The approach according to claim 7 or 8 which at least one reservoir is filled up with a fugacity ingredient, and is selectively breathed out toward said medium front face.

[Claim 10]

The approach according to claim 8 or 9 by which sintering actuation is performed after adhesion.

[Claim 11]

At least one reservoir is filled up with the selected ink equivalent to the interconnect ingredient

containing the solid material loading object of the particle of nano size, and a continuous interconnect configuration An approach given in any 1 term of claims 7-10 generated by carrying out the regurgitation of said selected ink selectively toward said medium front face so that the set of a part which said layer piled up selectively at least may be formed.

[Claim 12]

The laminating of a solid oxide fuel cell is an approach according to claim 11 generated by making two or more sets of the anode layer respectively separated by the electrolyte layer so that said cell might interconnect with each interconnect configuration, and a cathode layer adhere.

[Claim 13]

In order to make the structure adhere on a medium front face, it is ink jet adhesion equipment used for any 1 term of claims 1-6 or claims 7-12 with the approach of a publication. It is movable ink jet adhesion equipment to mutual in the 3rd direction which is equipped with two or more print heads which can connect with the selected ink reservoir, and this print head and a medium front face are flat surfaces defined by the 1st and 2nd directions, and intersects perpendicularly to this flat surface.

[Claim 14]

Said structure is the structure to which any 1 term of claims 1-6 removable from said medium front face or claims 7-12 adhered according to the approach of a publication.

[Claim 15]

Said medium front face is the structure according to claim 14 which is the polymer nature desorption film.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[Field of the Invention]****[0001]**

Although this invention relates to the presentation of ink jet adhesion of the structure, especially the structure of submicron size, an approach, and equipment, it is not limited to this.

[Background of the Invention]**[0002]**

It turns out electric, optical, and that processing of the ingredient used from the former in manufacture of a mechanical component and a manufacturing technology have a limitation in the engine performance. To base the limitation on the magnitude of the particle of the ingredient which forms a component is considered by the part. Therefore, in order to conquer the disadvantage of the engine performance of a proper to the conventional ingredient processing and a manufacturing technology, many theoretical and practical researches have been made. Especially, their eyes have been turned to development of a less than (<1micrometer) 1-micron ingredient for the so-called ingredient of nano size, i.e., the magnitude of a particle.

[0003]

Although the ingredient of some nano sizes was prepared experimentally and was actually usable, since marketing has a quantitative limit, the usabiilty of the suitable processing and manufacturing technology is the obstruction which still adopts this technique extensively. Consequently, the advantage expected in respect of an improvement of the performance characteristics of the component manufactured using such an ingredient is not realized. When an example is given, one of such the manufacturing methods known is a photolithography. However, a photolithography is redundant and must use a labor-intensive process and an expensive patterning mask. A mask must be created about an application and/or the devices of each. For this reason, it is thought that the photolithography is not satisfying the main requirements for marketing by low cost.

[0004]

It was parallel to the development in the field of nano ingredient manufacture, and the process applied to manufacture of a component in the magnitude more than mum progressed. The U.S. Pat. No. 5882722 description has indicated the thin film manufactured from the mixture of a metal powder and the metal organic decomposition compound of an organic liquid medium. This document has also indicated the process which applies such a thin film to a substrate. However, the process for applying to a substrate such film, such as screen-stencil suggested to the document, receives the disadvantage accepted in the above-mentioned general viewpoint. The approach adopted with a component in the field concerned is the so-called approach of ink jet printing in both direct or indirect gestalten. Ink jet printing has an application as an adhesion technique of the ingredient which consists of the particle to which a diameter exceeds 1micro (> 1 micrometer). Direct ink jet print processes are under trial by some researchers, and the structure which can be manufactured is dramatically restricted in respect of the precision of the structure which can type and manufacture the ingredient which can adhere. Direct print processes use the ink containing the solid-state loading object of the ingredient printed, and are like the ink for graphic forms containing the required pigment dramatically. When another, the derivative of required ingredients, such as a salt, an oxide, or a complex, can be used and printed in the condition of having suspended so that it could convert into a required ingredient later. In a certain case, it is thought that the attempt using the ingredient of nano size is also made in a direct ink jet printing process. For example, as

for the U.S. Pat. No. 6361161 description, it is suggested that an image may be generated using the particle of nano size. Nevertheless, it is thought that such a technique is not adopted on commerce and it is thought that this is what mixing of the ink which was mainly suitable depends on a difficult thing.

[0005]

If their eyes are turned to indirect print processes, much researches turned to the specific adhesion technique in which the desirable thing was accepted in manufacture of the structure in contrast with image formation will have been done. A component is used for manufacturing the wax metal mold formed into it in the process that investment casting and this similar process are later separate.

[0006]

Recently, the data that the interest is increasing are in development of the process for the so-called manufacture of the nano structure. The typical nano structure has the dimension of divisor mum, and is formed from the description of a smaller digit. Such the structure is especially expected that the new property considered to be the function of big surface area is shown by small [of such an ingredient].

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0007]

What is suggested as a means by which many processes create such the structure is known well. About this most, such a process is complicated and requires time amount, and if it glances, it is not suitable for mass-producing at rational cost. The proposal of designing the approach of using adhesion by printing, and actually developing and manufacturing a device was made. For example, the U.S. Pat. No. 6294401 description is teaching the approach of manufacturing active parts, by printing the ink containing a nano ingredient. On the other hand, the Europe patent No. 0955685 description is teaching the approach of screen-stenciling an electrode on one front face of the solid electrolytes. Finally, the United States patent application 20020098401ANo. 1 description has indicated manufacture of the structure which used multilayer adhesion.

[0008]

On the Europe patent No. 0955685 description and the United States patent application 20020098401ANo. 1 descriptions, the method of manufacturing the structure of the specific class known as a solid oxide fuel cell is indicated. A solid oxide fuel cell (SOFC) is a fuel cell of the specific class all whose functional components are solid-states. Thus, the cell may be contrastive with the alkali fuel cell known for U.S.'s space Flight Plan Message. Probably, it is thought that it is one of the contention partners of practical power generation, and SOFC can become clear [the thing applicable to a portable way in a ** static application].

[0009]

Typically, as shown in drawing 8 , SOFC800 contains the precise electrolyte 801 inserted between the anode 802 and the cathode 803. Two electrodes 802 and 803 fully have porosity so that a chemical reaction can be caused between the oxygen by the side of the cathode of a fuel cell, and the hydrocarbon fuel by the side of an anode. The fuel by the side of an anode oxidizes with the oxygen ion which moves an electrolyte 801 from a cathode 803. Useful electrical energy is generated by this and pulled out from the external circuit 804 which has connected the electrode.

[0010]

In a practical power unit, a majority of such fuel cells are flat, or are together put as a laminating which may be other geometric configurations. It is dramatically similar with connecting the conventional electrochemical cell and forming a dc-battery, and interconnect is required in such a laminating to carry a current. Ceramic ingredient interconnect is used in respect of the elevated temperature by which current achievement is carried out working [SOFC]. There is lanthanum chromite in the example of such an ingredient.

[0011]

It is recognized further that the specific limit about the engine performance of SOFC is electrolytic thickness. Especially, reduction of the effectiveness of a fuel cell arises under direct proportion in the thickness of an electrolyte layer on account of resistance loss or ohmic loss.

[Means for Solving the Problem]

[0012]

Therefore, the process into which will be provided with the manufacture approach of the solid-state structure, and this approach will fill up each of two or more reservoirs with the selected ink containing the solid material loading object of the particle of nano size if this invention is caused like 1 voice, It is

the process which carries out the regurgitation of the ink chosen from the print head connected to the corresponding reservoir toward the medium front face. The print head and a medium front face include the process which carries out the regurgitation of the movable ink to mutual in the 3rd direction which is the flat surface defined by the 1st and 2nd directions, and intersects perpendicularly to this flat surface.

[0013]

Advantageously, a precursor is not needed. Therefore, the complexity of a proper is avoided from a precursor to a changeover process. Furthermore, since the magnitude of a particle gets down that it is sudden at the time of initiation of an ink mixing process and tends to be remarkably influenced of analytic, in the specification of the structure manufactured according to this invention, it is more reliable. It is desirable that the print head of a large number respectively connected to the corresponding reservoir containing the ink used for manufacture of the structure is usable. A reservoir may be filled up with a fugacity ingredient (fugitive material) when a cavity, a crevice, etc. are needed for the structure. Typically, a fugacity ingredient is removed at the following processes, such as sintering and baking. Though natural, a sintering process is needed when adhering a ceramic ingredient. Although such a sintering process may be performed after adhesion of each ceramic layer, once it adheres to all layers substantially [the layer containing a ceramic ingredient etc.], it is desirable to perform a sintering process.

[0014]

It is desirable that an ingredient can be selectively adhered as a layer by this approach so that it may adhere to the set of an inclination-like layer. Thus, the structure which became inclination-like gives a profit in that the inequality between the coefficient of thermal expansion of the loading object with which separate layers differ is reduced. This is advantageous especially in the application of the structures, such as SOFC which reaches at an elevated temperature during a sintering process and the operation which takes place to a degree actually.

[0015]

Unlike an indirect adhesion technique, it will be understood that this invention promotes installation of interconnect in a manufacture process. This capacity has it advantageous to the process after manufacture of sintering etc. at the point that some problems seen conventionally can be removed.

[0016]

According to the further mode of this invention, the method of manufacturing a solid oxide fuel cell is offered. This approach It is the process which fills up each of two or more reservoirs with an anode, an electrolyte, and the selected ink equivalent to a cathode. So that a solid oxide fuel cell is generated as two or more layers, each layer may separate a cathode and an anode layer and an electrolyte layer may form a cell including the process in which each of ink contains the solid material loading object of the particle of nano size It adheres by carrying out the regurgitation of at least one selected ink toward a medium front face.

[0017]

When an anode can be formed in the layer which has sufficient structural integrity, it is advantageous to support an electrolyte layer and a cathode layer. The emergency which has the thickness of 100 micrometers or less may adhere as a film so that ohmic loss may be minimized in the fuel cell with which the electrolyte layer itself was completed. Furthermore, unlike an indirect adhesion technique, there is no limit to introducing the interconnect section during formation. Furthermore, as a result of reducing ohmic loss according to an electrolyte layer being more thin, SOFC can operate at low temperature more. Therefore, it is convenient to use the metallic interconnect section. I hear that one advantage may be easily formed of the perimeter of the interconnect section of metallicity [sealing], and a certain thing will be understood. Another advantage of the metallic interconnect section is a comparison-ease about that a connection may be formed in the circuit of the SOFC exterior as compared with the interconnect section of a ceramic ingredient.

[0018]

The ink jet adhesion equipment which meant according to another mode of this invention being used with the above-mentioned approach in order to make the structure adhere on a medium front face is offered. This equipment is equipped with two or more print heads connected to the selected ink reservoir, and the print head and a medium front face are movable to mutual in the 3rd direction which is the flat surface defined by the 1st and 2nd directions, and intersects perpendicularly to this flat surface.

[0019]

As for a medium front face, being supported on a bed is desirable. This bed may be fixed when the print

head can advance side by side in the 3rd direction. When another, a bed may upheave to the print head so that it may motion relatively in the 3rd direction, and may be low.

[0020]

According to the further mode, the structure of this invention to which it adheres according to one of the above-mentioned approaches is offered again.

[0021]

such the structure -- a solid oxide fuel cell (SOFC) and a minute electric machine system (MEMS) -- and -- actual -- the above-mentioned voice of this invention -- the ingredient of the nano size which is helpful to the others in which it follows like, is prepared as an ink constituent for adhering, and deals may be included. Such the structure offers an advantage in respect of the thin adhesion layer which can be attained. In the specific example of SOFC, this will make easy formation of the low solid electrolyte layer of ohmic loss.

[0022]

With reference to an accompanying drawing, it indicates by making the operation gestalt into an example here so that it may be easy to understand this invention.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0023]

Reference of drawing 1 shows the ink jet printer 1 controlled by software. This printer 1 can send ink into the front face 3 of the medium 5 which is the polymer nature desorption film here. The printer 1 is equipped with the fixed bed 7, and, in addition to x and y flat surface, a pair of each of the print heads 9a and 9b can be moved to z flat surface. Each of the print head 9 is the piezo-electric mold which is illustrated to P2 print head of commercial Siemens. It is clear that it is expected that the print head containing the print head which has the regurgitation device of the heat base besides the print head where the regurgitation of ink is brought about as a result of the piezo-electric distortion of the cavity of ink, or the shock-wave base for other ink jet adhesion may be used. The print head 9 does not need to repeat each of a storage container 11 and the print head 9 beyond the need, does not need to wash and fill it up, and in order to make various ink easy to send, it is sent by the separate reservoirs 11a and 11b. Each print head 9 operates according to the drop process on demand that ink is breathed out by the print head 9, only when adhesion is needed on a medium front face.

[0024]

If drawing 2 is referred to, this drawing shows the print head 9 containing the nozzle 13 whose diameter by which the drop of ink is breathed out so that it may collide on the front face 3 of a medium 5 is about 18 micrometers more to the detail. It is desirable that the print head 9 which has the diameter of a nozzle which offers a desired property in both the configuration of the breathed-out ink and an amount is chosen. A presentation and down stream processing required to make the ink suitable for printing using a printer 1 are indicated in a detail below.

[0025]

If the flow chart of drawing 3 is referred to, the ink containing the particle whose upper limit of the particle of nano size, i.e., each particle, is less than 1 micrometer will be prepared by [100] choosing first the solid-state initiation ingredient which is not limited to this, although it is a metal powder, a metal salt, a metallic oxide, a ceramic ingredient, etc. PZT, a zirconia, and an alumina are included in the example of a ceramic at a metaled example including silver, silver / palladium, and platinum. The typical dimension of each particle is 2 micrometers - 10nm.

[0026]

Like a publication, solvent support is added by 102 in an initiation ingredient or a solid-state loading object. Typically, probably, this solvent support contains 5% - 60% of initiation ingredient with volume percentage. this solvent support -- a chemical process and/or tribology -- it must choose so that it may not interfere in the print head 9 destructively as a result of a cull operation. therefore, such [naturally] wear can be received -- be rich and do -- the case where there is nothing -- tribology -- solvents, such as toluene or an acetone, should be avoided so that a certain type which gives a cull impact of initiation ingredient may be avoided. Similarly, the initiation ingredient should be chosen so that sufficient electrostatic force or Van der Waals force to bring about condensation of the initiation ingredient which may bar actuation of the print head 9 by formation of lock out may not be shown. This solvent should be chosen also about the object which defines the drying time of the ink which once contacted the medium 5, concerning that capacity to wet the print head 9. Selection of aquosity or a nonaqueous nature solvent is also influenced by the property of an initiation ingredient. There are some which used as the base the

alcohol containing what combined ethyl lactate, ethanol and propane-2-oar and ethylene glycol, and other alcohol in the example of nonaqueous nature powder. In the case of the aquosity solvent, it turned out that it is required to offer wettability required to add a small amount of alcohol, such as ethanol, and ensure the ink presentation of the last which can wet the print head 9.

[0027]

In addition to the solvent, that it is advantageous also turned out [104] to add a dispersant or a surfactant into the mixture of a solid material and a solvent. Though natural, please understand that especially the surfactant is suitable for using it with an aquosity solvent. The molecular structure of a dispersant or a surfactant seems to have another edge where an edge with the ingredient and compatibility and its solvent, and compatibility have each molecule. Consequently, a dispersant or a surfactant combines a solvent with an ingredient. Selection of a surfactant or a dispersant is influenced by the property of the interface formed between the components of the constituent. Although a dispersant can form an interface only between solid phase and the liquid phase though natural, a surfactant can form an interface not only in between solid phase and the liquid phase but in between solid phase, between the solid phase-liquid phase, between solid phase-gaseous phases, between the liquid phase-liquid phase, and between liquid phase-gaseous phases.

[0028]

An example of mixing which attained the desirable result contains 5% of silver oxide with volume percentage, and contains EFHK440 as 2% of a dispersant of the mass of a silver oxide with weight percent, and the remainder is the solvent support of ethanol/propanol.

[0029]

Next, the obtained mixture was homogenized by 106 using processes, such as milling. As for this process, between may also be performed any time. Typically, it is enough in 3 hours.

[0030]

With another operation gestalt of this invention, reference), a dispersant, or a surfactant is added for (drawing 4 by 200 into an initiation ingredient, and this is mixed 202. Typically, a dispersant or a surfactant is mixed with an initiator by hand. Next, enough solvents for the mixture which carried out gay JIZAIZU were added by 204 so that an initiation ingredient might constitute 5 - 60% of the mixture obtained as a result from volume percentage. Next, probably it may homogenize the obtained mixture by ** 3 hour 206 divisor time using the further milling process suitably.

[0031]

In order to avoid the cavitation or the lock out in a nozzle 13, while ink passes the print head 9, it is admitted from the experiment that it is also important to control the viscosity. Probably, as for the viscosity of ink, in the temperature of about 16 degrees C - 35 degrees C, it will be [in / ambient temperature] desirable that it is 10-60cPs. As for viscosity, it is more desirable to be chosen from the range of 20-50cPs.

[0032]

Typically, the manufacturer of the print head 9 offers the range of the viscosity which a manufacturer considers is suitable for the ink which carries out skillful ***** from the print head 9. In spite of having had the viscosity out of range which the print head manufacturer specified as the surprising thing, what will still be done for skillful ***** of the ink of this invention was understood. The ink type which the manufacturer considered when this determined the viscosity range recommended is considered that the property of the request is what is depended on the things of this invention differing greatly. Although the drying time is an important attribute relevant to the ink known if suitable for the conventional printing operation when an example is given, it is not applied to the ink of this invention in which the drying time can become further still longer. Moreover, the property of a medium 5 in which ink may be breathed out on it from the print head 9 is also the viscosity of ink, or a factor in the case of selection of the viscosity range. It is at the sending-out event towards a medium 5, and it becomes possible by controlling the viscosity of ink to optimize the configuration and magnitude of a drop of ink, and to satisfy the requirements for a medium, and to make formation of the structure easy.

[0033]

If the process which controls the integrativeness during formation of the structure is not performed when forming the structure of many dimensions using ink, it also requires that it may be generated in the structure in which lack of physical integrativeness was formed as it is experimentally sudden.

[0034]

If drawing 3 and 4 are referred to again, in order to cope with both above-mentioned problems, it was

admitted that the things 108 and 208 for which the further component, i.e., a binder, is added into the mixture which homogenized were useful. The type and daily dose of a binder which are added by the mixture of a solvent, an initiator and a dispersant, or a surfactant are again determined by the factor which determines the required complexity of the formed structure, and the viscosity of the above-mentioned request. It must be removable from the structure which must be fusibility in the solvent with which the binder itself was chosen, and was formed of the process after printing of extraction or baking. It turned out that the binder for which some were suitable is the polyvinyl alcohol (PVA) and the polyvinyl butyral (PVB) for solvents of a nonaqueous alcoholic system. It turned out that a latex is the suitable binder to an aquosity solvent.

[0035]

In order to break the property which an ingredient tends to condense, the final processes 110 and 210 of ink preparation are exposed to stirring. A horn or in being another, in case ultrasonic techniques, such as an activity of the ultrasonic probe known as an ultrasonic tub, break condensation, it turns out that it is effective. It is thought that the ease of condensing of an initiation ingredient is what originates in the Van der Waals force which is an interaction between closed shell molecules, and originates in the interaction between some charges of a polar molecule. typically, big condensation can be broken -- as -- a time interval required for ultrasonic stirring -- a maximum of -- it is about 2 minutes suitably for about 5 minutes.

[0036]

just before the measurement of viscosity of ink -- and also before using ink for below in the adhesion process indicated in a detail, it turned out that it is useful to perform such stirring 110 and 210.

[0037]

When ink was once stirred and big condensation was destroyed, it turned out that the things 112 and 212 for which ink is used early are useful as the opportunity for an ingredient to condense and for precipitate to be formed could be stopped to the minimum. Nevertheless, when removing the precipitate formed by the ink prepared by the above-mentioned approach performing stirring 110 and 210, it turned out that it can be used for later. What the ink prepared by the above-mentioned approach has probably precipitated thoroughly about six months or more is assumed. Therefore, the ultrasonic probe 15 may be incorporated into the reservoir 11 in printer 1 itself, and the stirred ink is substantially sent into the print head 9.

[0038]

The reservoir 11 of a printer 1 is filled up with the ink prepared in the above-mentioned procedure during an activity. As mentioned above, printer 1 self can send ink into the specific location appointed by x and the y-coordinate of the medium 5 installed on the bed 7. Since bed 7 self is furthermore movable in the direction of z, before making an ingredient adhere to x and the y-coordinate which were chosen before moving a bed 7 in the direction of z, it is possible to make ink adhere to much x, the y-coordinates, and fixed z locations on a medium 5. Thus, it is possible to form the structure 500 which has a three dimension on a medium 5 (drawing 5 a and 5b). It is clear by making ink adhere on a medium 5, where a bed 7 is held to a fixed position to the print head 9 that the two-dimensional structure 600 (drawing 6 a and 6b) can be formed.

[0039]

the print head 9 and a bed 7 -- it will be understood that each control can be put under software control. Therefore, the design of the structure can be generated using computer-aided-design (CAD) software, and this design may be used in the computer aided manufacturing (CAM) of the structure by the printer next. For example, the design of the structure may be generated using the pixel-sized bit map. Software interprets the bit map as 1 pixel of a bit map expressing one drop of ink. A three-dimensional structure object may be formed by referring to the set which such a bit map piled up. By this, it becomes possible to design and manufacture the original structure on the base in every drop, and a complicated geometrical configuration and the hybrid structure can be realized.

[0040]

a-7d of drawing 7 is the sectional view showing the condition that it may be formed from the layer of 1 continuation which adhered to much various structures 700 on the polymer nature desorption film 5. Though natural, the specific solid-state loading object used for the ink to which it adheres in the structure 700 shown below is influenced by the function of the structure 700. For example, probably, the solid oxide fuel cell contains an anode, an electrolyte, and the interconnect section of arbitration required to promote formation of a laminating besides a cathode.

[0041]

In the next drawing, a specific geometrical configuration is the example of the class of complicated structure which it seems may be applied to a solid oxide fuel cell or a minute electric machine system (MEMS) and in which it is attained and deals, and taking a such two type device is meant.

[0042]

In drawing 7 a, it adheres to the 1st layer 701 directly on the polymer nature desorption film 5. This 1st layer 701 is fixed thickness, and is sent out using the print head 9 connected to this reservoir from the 1st reservoir of the ink 11 containing the predetermined solid-state loading object of nano meter size. The 2nd layer 702 to which it adheres on the 1st layer 701 is formed by sending an ingredient from the 2nd reservoir 11 using the print head 9 which corresponds first. However, if thickness with this layer 702 is attained, it will adhere to ink in [of two] field 703a and 703b using another print head connected to the further reservoir 11 containing the ink which has the solid-state loading object of different nano meter size. Finally, adhesion of the ingredient from the 2nd reservoir stops and it is sent as a layer 704 in which the ink from the further reservoir breaks off over the whole cross section of the device and which is not.

[0043]

Similarly by drawing 7 b, inclusion 702 is formed by making the ink chosen on the part to which the cross section of the structure relates using both the 1st and 2nd print heads 9a and 9b connected to each reservoir 11 adhere. This inclusion itself may be formed from a fugacity ingredient so that a cavity may remain remaining in the cross section of the structure after sintering after adhesion, or similar actuation.

[0044]

The inclination-like structure 700 which adhered to ink in 703 on the cross section of the structure formed in the inclination-like amount from the set of the beginning of two layers 701 and 702 which are fixed thickness respectively is shown by drawing 7 c.

[0045]

The reservoir 11 containing the ink 701 and 702 with which it filled up appropriately installed suitable for the print head 9 and there, and a fugacity ingredient are controlled by drawing 7 d, and the method of manufacturing the cross section of the shape of tubing which has a part for the core of the fugacity ingredient 703 which can remove at the process after adhesion and can form a cavity is shown.

[0046]

It will be understood that it is not what meant restricting the above-mentioned example in respect of the class of structure 700 which may be attained.

[0047]

The metal between cells or the interconnect section of other gestalten can apply such flexibility of generation of the structure to especially manufacture of the solid oxide fuel cell to which it may adhere with other elements of a laminating. Consequently, with the advanced technology, not at a series of laminatings needed and a sintering process but at 1 time of a process, it forms, and a perfect laminating can be sintered continuously.

[Brief Description of the Drawings]

[0048]

[Drawing 1] It is the schematic drawing showing the ink jet printer used in a mode with this invention.

[Drawing 2] It is the schematic drawing showing the print head used with the printer of Drawing 1.

[Drawing 3] It is the flow chart which shows the approach of ink mixing used in a mode with this invention.

[Drawing 4] It is the flow chart which shows the option of ink mixing used in a mode with this invention.

[Drawing 5 a] It is the elevation showing the example of the structure to which it adhered by the approach of this invention.

[Drawing 5 b] It is the top view showing the example of the structure to which it adhered by the approach of this invention.

[Drawing 6 a] It is the elevation showing the example of the further structure to which it adhered by the approach of this invention.

[Drawing 6 b] It is the top view showing the example of the further structure to which it adhered by the approach of this invention.

[Drawing 7 a] It is drawing showing the example of the structure of the further mode of this invention.

[Drawing 7 b] It is drawing showing the example of the structure of the further mode of this invention.

[Drawing 7 c] It is drawing showing the example of the structure of the further mode of this invention.
[Drawing 7 d] It is drawing showing the example of the structure of the further mode of this invention.
[Drawing 8] It is the schematic drawing showing the solid oxide fuel cell of the advanced technology.

[Translation done.]

* NOTICES *

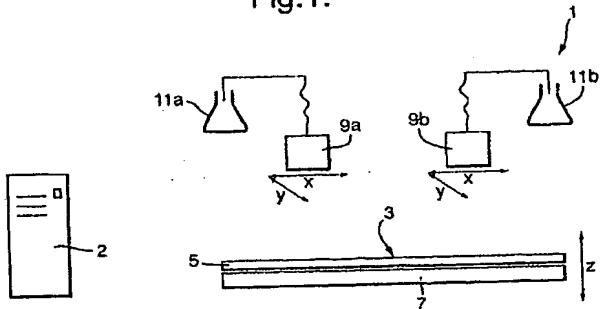
JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

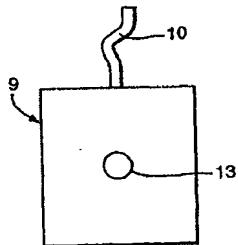
[Drawing 1]

Fig.1.



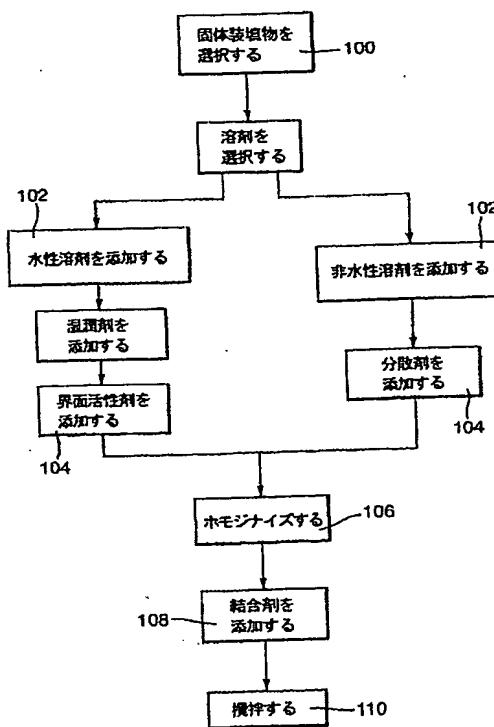
[Drawing 2]

Fig.2.



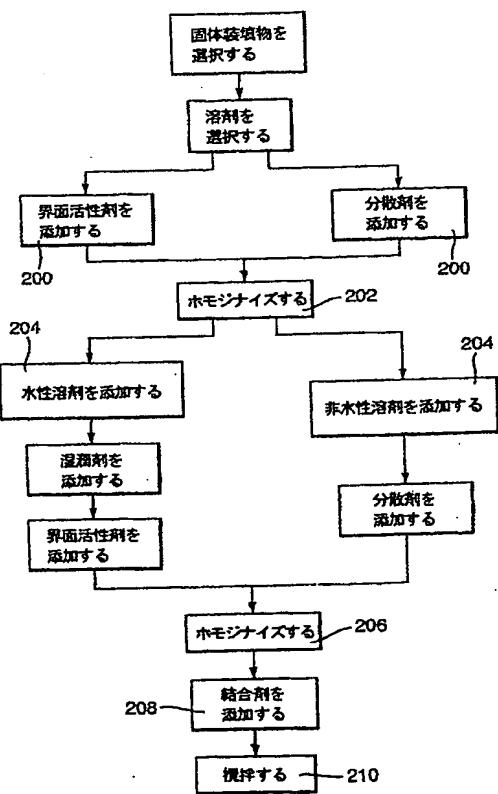
[Drawing 3]

Fig.3.

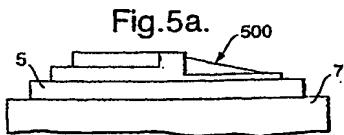


[Drawing 4]

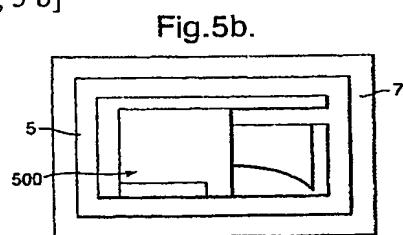
Fig.4.



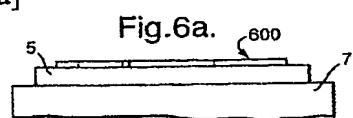
[Drawing 5 a]



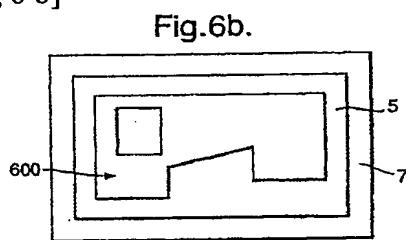
[Drawing 5 b]



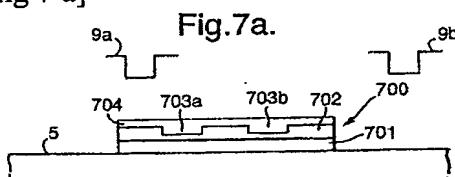
[Drawing 6 a]



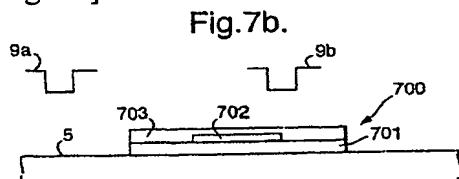
[Drawing 6 b]



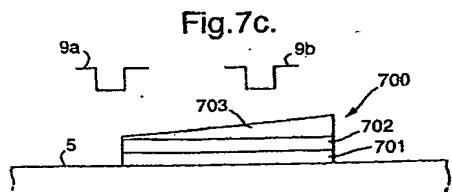
[Drawing 7 a]



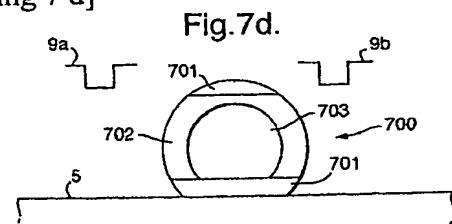
[Drawing 7 b]



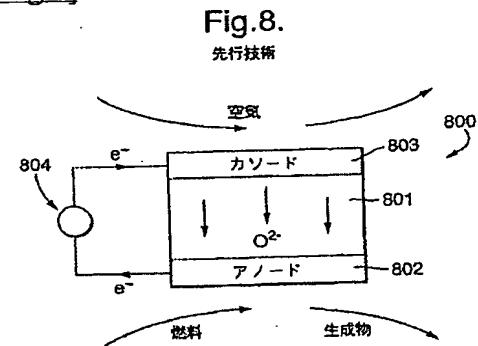
[Drawing 7 c]



[Drawing 7 d]



[Drawing 8]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-517329

(P2006-517329A)

(43) 公表日 平成18年7月20日(2006.7.20)

(51) Int.C1.

HO 1 M 8/02 (2006.01)
B05 D 1/26 (2006.01)
HO 1 M 8/12 (2006.01)

F 1

HO 1 M 8/02
B05 D 1/26
HO 1 M 8/12E 4 D 075
Z 5 H 026

テーマコード(参考)

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-518718 (P2005-518718)
 (86) (22) 出願日 平成16年1月8日 (2004.1.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年9月7日 (2005.9.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB2004/000045
 (87) 國際公開番号 WO2004/062890
 (87) 國際公開日 平成16年7月29日 (2004.7.29)
 (31) 優先権主張番号 0300533.7
 (32) 優先日 平成15年1月10日 (2003.1.10)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)
 (31) 優先権主張番号 0300529.5
 (32) 優先日 平成15年1月10日 (2003.1.10)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

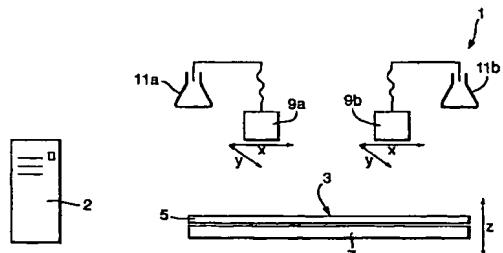
(71) 出願人 505260143
 キネテイツク・ナノマテリアルズ・リミテッド
 イギリス国、ロンドン・エス・ダブリュ・1・イー・6・ピー・デイ、バッキンガム・ゲート・85、レジスターード・オフィス
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100119253
 弁理士 金山 賢教
 (74) 代理人 100103920
 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】構造体の付着の改良およびその関連の改良

(57) 【要約】

構造体のインクジェット付着のための組成、方法、および装置を記載する。付着され得る構造体はそれが小型であることにより多くの利点を有する。これは組成物に使用されるサブミクロンサイズの装填物の結果によるものであると考えられる。固体電解質型燃料電池(S P F C)は有利に付着され得る特別な構造体である。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

固体構造体の製造方法であって、複数の貯蔵器の各々をナノサイズの粒子の固体材料装填物を含んだ選択されたインクで充填する工程と、対応する貯蔵器に接続された印刷ヘッドから媒体表面に向かって選択されたインクを吐出する工程であり、前記印刷ヘッドおよび媒体表面は第1および第2の方向によって定められた平面でおよび該平面に対して直交する第3の方向で相互に対して移動可能であるインクを吐出する工程とを含む製造方法。

【請求項 2】

前記固体構造体は複数の層として生成され、各層は前記媒体表面に向けて少なくとも1つの選択されたインクを吐出することによって付着される請求項1に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記固体構造体の連続する形状は、前記層の少なくとも部分的に重ね合わせられた部分のセットを形成するように前記媒体表面に向かって選択されたインクを選択的に吐出することによって生成される請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

貯蔵器を逸散性材料で充填し、かつ前記貯蔵器に接続された印刷ヘッドから前記逸散性材料を前記媒体表面に向かって吐出する工程を含む請求項1から3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記構造体を前記媒体表面から分離する請求項1から4のいずれかに記載の方法。 20

【請求項 6】

アノード、カソード、および電解質を有する構造体を形成するように前記固体材料装填物を選択する工程を含む請求項1から5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

固体電解質型燃料電池の製造方法であって、複数の貯蔵器の各々にアノード、電解質、およびカソード材料に相当する選択されたインクを充填する工程であり、インクの各々はナノサイズの粒子の固体材料装填物を含んでいる工程を含み、前記固体電解質型燃料電池は複数の層として生成され、各々の層は、電解質層がカソードおよびアノード層を分離して電池を形成するように、媒体表面に向かって少なくとも1つの選択されたインクを吐出することによって付着される製造方法。 30

【請求項 8】

前記層は前記媒体表面から除去可能である請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも1つの貯蔵器が逸散性材料で充填され、かつ前記媒体表面に向かって選択的に吐出される請求項7または8に記載の方法。

【請求項 10】

付着後に焼結操作が実行される請求項8または9に記載の方法。

【請求項 11】

少なくとも1つの貯蔵器は、ナノサイズの粒子の固体材料装填物を含んだ相互接続材料に相当する選択されたインクで充填され、かつ連続的な相互接続形状は、前記層の少なくとも部分的に重ね合わせられた部分のセットを形成するように前記媒体表面に向かって前記選択されたインクを選択的に吐出することによって生成される請求項7から10のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項 12】

固体電解質型燃料電池の積層は、前記電池が個々の相互接続形状によって相互接続されるように各々電解質層によって分離されたアノード層およびカソード層の複数のセットを付着させることによって生成される請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

媒体表面上に構造体を付着させるために、請求項1から6または請求項7から12のいずれか一項に記載の方法と共に使用されるインクジェット付着装置であって、選択された 50

インク貯蔵器に接続可能な複数の印刷ヘッドを備え、該印刷ヘッドおよび媒体表面は第1および第2の方向によって定められた平面および該平面に対して直交する第3の方向で相互に対して移動可能であるインクジェット付着装置。

【請求項14】

前記構造体は前記媒体表面から除去可能である請求項1から6または請求項7から12のいずれか一項に記載の方法に従って付着された構造体。

【請求項15】

前記媒体表面はポリマー性脱離膜である請求項14に記載の構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は構造体、特にサブミクロンサイズの構造体のインクジェット付着の組成、方法、および装置に関するが、これに限定されるものではない。

【背景技術】

【0002】

電気的、光学的、および機械的コンポーネントの製造において従来から用いられる材料の処理および製造技術はその性能に限界があることがわかっている。一部には、その限界はコンポーネントを形成する材料の微粒子の大きさによるものと考えられる。したがって、従来の材料処理および製造技術に固有の性能の不利を克服するために、多くの理論的および実践的研究がなされてきた。特に、いわゆるナノサイズの材料、すなわち粒子の大きさが1ミクロン未満($< 1 \mu m$)の材料の開発に目が向けられてきた。

20

【0003】

いくつかのナノサイズの材料が実験的に調製され、実際に使用可能であったが、市販するには量的な制限があるため、適した処理および製造技術の使用可能性は依然としてこの技術を全面的に採用する障壁になっている。その結果、そのような材料を用いて製造されるコンポーネントの性能特性の改善の点で予期される利点が実現されない。一例を挙げると、そのような知られている製造法の1つはフォトリソグラフィである。しかし、フォトリソグラフィは冗長で、労働集約的なプロセスおよび高価なパターニングマスクを使用しなければならない。マスクは用途および/またはデバイス各々について作成しなければならない。このため、フォトリソグラフィは低コストで市販するための主要な要件を満たしていないように思われる。

30

【0004】

ナノ材料製造の分野における開発と平行して、 μm 以上の大さでコンポーネントの製造に適用されるプロセスが進歩した。米国特許第5882722号明細書は金属粉と有機液体媒質の金属有機分解化合物との混合物から製造された薄膜を記載している。この文書はそのような薄膜を基板に塗布するプロセスも記載している。しかし、その文書に示唆されるスクリーン印刷などのそのような膜を基板に塗布するためのプロセスは、上記の一般的観点において認められる不利を受ける。当該分野においてコンポーネントによって採用されるアプローチは、いわゆる直接的または間接的形態の両方におけるインクジェット印刷のアプローチである。インクジェット印刷は直径が 1μ を超える($> 1 \mu m$)粒子から成る材料の付着技術としての用途がある。直接インクジェット印刷法は一部の研究者によって試験中であり、製造できる構造体は、付着できる材料のタイプおよび製造できる構造体の精度の点で非常に制限される。直接印刷法は印刷される材料の固体装填物を含んだインクを使用し、図形用のインクが必要な顔料を含んでいるのと非常に似ている。別の場合には、塩、酸化物、または錯体などの必要な材料の誘導体は後から必要な材料に転換できるように懸濁した状態で使用かつ印刷することができる。ある場合には、直接インクジェット印刷プロセスにおいてナノサイズの材料を用いる試みもなされていると思われる。例えば、米国特許第6361161号明細書はナノサイズの粒子を用いてイメージが生成され得ることが示唆されている。それにもかかわらず、そのような技術は商業上採用されていないように思われ、これは主として適したインクの調合が難しいことによるものである

40

50

と考えられる。

【0005】

間接印刷法に目を向けると、画像形成とは対照的に構造体の製造においては好ましいことが認められた特定の付着技術に向けられた数多くの研究が行われてきた。インベストメント鋳造と類似するこのプロセスは、後から別個のプロセスでコンポーネントがその中に形成されるワックス金型を製造するのに用いられる。

【0006】

いわゆるナノ構造体の製造用のプロセスの開発に最近では関心が高まっているという事実がある。典型的なナノ構造体は約数 μm の寸法を有し、より小さい桁の特徴から形成される。このような構造体は、このような材料の小型で特に大きな表面積の機能であると考えられる珍しい特性を示すと予想される。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

多くのプロセスがそのような構造体を作成する手段として示唆されていることはよく知られている。この大半に関し、このようなプロセスは複雑で、時間がかかり、一見すると合理的なコストで大量生産するには適していない。実際、印刷による付着を用いてデバイスを開発および製造する方法を設計するという提案がなされた。例えば、米国特許第6294401号明細書はナノ材料を含んだインクを印刷することによって能動部品を製造する方法を教示している。他方、欧州特許第0955685号明細書は固体電解質のいずれかの表面上に電極をスクリーン印刷する方法を教示している。最後に、米国特許出願第20020098401A1号明細書は多層付着を用いた構造体の製造を記載している。

20

【0008】

欧州特許第0955685号明細書および米国特許出願第20020098401A1号明細書では、固体電解質型燃料電池として知られている特定のクラスの構造体を製造する方法が開示されている。固体電解質型燃料電池(SOFC)は機能的コンポーネントがすべて固体である特定のクラスの燃料電池である。このように、その電池はアメリカ合衆国の宇宙飛行計画で知られるアルカリ燃料電池とは対照的であるかもしれない。SOFCは、恐らくは静的用途における実用的な電力生成の競合相手の1つであると考えられ、携帯用途に応用できることも明らかとなり得る。

30

【0009】

典型的には、図8に示したように、SOFC800はアノード802とカソード803との間に挟まれた緻密な電解質801を含む。両電極802、803は燃料電池のカソード側の酸素とアノード側の炭化水素燃料との間で化学反応を起こすことができるよう十分に多孔性になっている。アノード側の燃料はカソード803から電解質801を移動する酸素イオンによって酸化される。有用な電気エネルギーがこれにより生成され、電極を接続している外部回路804から引き出される。

【0010】

実用的な電源装置では、多数のそのような燃料電池が平坦であるかまたは他の幾何学的構成であってよい積層として組み合わされる。従来の電気化学電池を接続してバッテリを形成するのと非常に類似して、このような積層では電流を運ぶのに相互接続が必要である。SOFCの動作中に現在達成されている高温の点では、セラミック材料相互接続が利用される。このような材料の例にはランタンクロマイトがある。

40

【0011】

SOFCの性能に関する特定の制限は電解質の厚さであることがさらに認識されている。特に、抵抗損またはオーム損および故に燃料電池の効率の低減が、電解質層の厚みに正比例して生じる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

したがって、本発明の一態様によれば、固体構造体の製造方法が提供され、この方法は

50

複数の貯蔵器の各々をナノサイズの粒子の固体材料装填物を含んだ選択されたインクで充填する工程と、対応する貯蔵器に接続された印刷ヘッドから媒体表面に向かって選択されたインクを吐出する工程であり、印刷ヘッドおよび媒体表面は第1および第2の方向によって定められた平面でおよび該平面に対して直交する第3の方向で相互に対し移動可能であるインクを吐出する工程を含む。

【0013】

有利には、前駆物質を必要としない。したがって、前駆物質からの転換プロセスに固有の複雑さが回避される。さらに、粒子の大きさがインク調合プロセスの開始時にわかつており、著しく分析の影響を受け易いので、本発明に従って製造される構造体の仕様においてより信頼することができる。構造体の製造に使用されるインクを含んだ対応する貯蔵器に各々接続された多数の印刷ヘッドが使用可能であることが好ましい。構造体に空洞、凹部等が必要となる場合、貯蔵器には逸散性材料 (fugitive material) が充填されてよい。典型的には、逸散性材料は焼結、焼成等の次の工程で除去される。当然ながら、セラミック材料を付着するときには焼結工程が必要となる。そのような焼結工程は各々のセラミック層の付着後に行われてよいが、セラミック材料を含んだ層などの実質的にすべての層が一旦付着されてから焼結工程を行うことが好ましい。

10

【0014】

この方法により、勾配状の層のセットが付着されるように材料を選択的に層として付着することができることが好ましい。このように勾配状になった構造体は、別個の層の異なる装填物の熱膨張率間の不一致を低減させるという点で利益を与える。これは焼結プロセス中および、実際には次に起こる、稼動中に高温に達するSOFcなどの構造体の用途において特に有利である。

20

【0015】

間接付着技術とは異なり、本発明は製造プロセス中の相互接続の導入を促進することが理解されよう。この能力はそれが焼結等の製造後のプロセスに従来見られるいくつかの問題を除去し得るという点で有利である。

【0016】

本発明のさらなる態様によれば、固体電解質型燃料電池を製造する方法が提供され、この方法は、複数の貯蔵器の各々にアノード、電解質、およびカソードに相当する選択されたインクを充填する工程であり、インクの各々はナノサイズの粒子の固体材料装填物を含んでいる工程を含み、固体電解質型燃料電池は複数の層として生成され、各々の層は電解質層がカソードおよびアノード層を分離して電池を形成するように、媒体表面に向かって少なくとも1つの選択されたインクを吐出することによって付着される。

30

【0017】

十分な構造的完全性を有する層内にアノードを形成できる場合には、電解質層およびカソード層を支持することが有利である。電解質層自身が完成された燃料電池においてオーム損を最小化するように、 $100\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する非常に薄い層として付着されてよい。さらに、間接的付着技術とは異なり、形成中に相互接続部を導入することに対する制限がない。さらに、電解質層がより薄いことによってオーム損が低減される結果、SOFcはより低温で動作することができる。したがって、金属性の相互接続部を使用することが都合がよい。1つの利点は密閉が金属性の相互接続部周囲により容易に形成され得るということであることが理解されよう。金属性の相互接続部の別の利点は、セラミック材料の相互接続部と比較して、SOFc外部の回路に接続部が形成され得ることに関する比較的な容易さである。

40

【0018】

本発明の別の態様によれば、媒体表面上に構造体を付着させるために上記方法と共に使用されることを意図したインクジェット付着装置が提供され、この装置は選択されたインク貯蔵器に接続された複数の印刷ヘッドを備え、印刷ヘッドおよび媒体表面は第1および第2の方向によって定められた平面でおよび該平面に対して直交する第3の方向で相互に対し移動可能である。

50

【0019】

媒体表面はベッド上に支持されることが好ましい。このベッドは印刷ヘッドが第3の方向に並進可能な場合には固定されてよい。別の場合には、ベッドは第3の方向に相対運動するように印刷ヘッドに対して隆起して、低くなつてよい。

【0020】

本発明のまたさらなる態様によれば、上記方法の1つに従つて付着される構造体が提供される。

【0021】

そのような構造体には固体電解質型燃料電池（S O F C）、微小電気機械システム（M E M S）および実際には本発明の上記態様に従つて付着するためのインク組成物として調合されうる他の役に立つナノサイズの材料を含んでよい。このような構造体は達成可能な薄い付着層の点で利点を提供する。S O F Cの特定の例では、これはオーム損の低い固体電解質層の形成を容易にするであろう。

10

【0022】

本発明を理解し易いように、その実施形態を例として添付図面を参照してここで記載する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

図1を参照すると、ソフトウェアで制御されるインクジェットプリンタ1が示されている。このプリンタ1はここではポリマー性脱離膜である媒体5の表面3にインクを送り届けることができる。プリンタ1は固定ベッド7を備えており、印刷ヘッド9a、9bの対の各々はxおよびy平面に加えてz平面に動くことができる。印刷ヘッド9の各々は市販のSiemens社のP2印刷ヘッドに例証されるような圧電型である。インクの吐出がインクの空洞の圧電歪みの結果としてもたらされる印刷ヘッドのほか熱ベースまたは衝撃波ベースの吐出機構を有する印刷ヘッドを含む他のインクジェット付着用の印刷ヘッドが使用されてよいことが予想されることは明白である。印刷ヘッド9は必要以上に貯蔵容器11および印刷ヘッド9の各々を繰り返し洗浄かつ補充する必要なく種々のインクを送り届け易くするために、別個の貯蔵器11a、11bによって送られる。各印刷ヘッド9は媒体表面上に付着が必要となるときのみインクが印刷ヘッド9によって吐出されるドロップオンデマンドプロセスに従つて動作する。

20

【0024】

図2を参照すると、この図は媒体5の表面3上に衝突するようにインクの液滴が吐出される直径が約18μmのノズル13を含んだ印刷ヘッド9をより詳細に示している。吐出されたインクの形状および量の両方において所望の特性を提供するノズル径を有する印刷ヘッド9が選択されることが好ましい。プリンタ1を用いて印刷するのに適したインクを作るために必要な組成および処理工程を以下に詳細に記載する。

30

【0025】

図3のフローチャートを参照すると、ナノサイズの粒子、すなわち個々の粒子の最大寸法が1μm未満である粒子を含んだインクは、金属粉、金属塩、金属酸化物、およびセラミック材料などであるがこれに限定されない固体開始材料を最初に選択すること100によって調合される。金属の例には銀、銀／パラジウム、および白金を含み、セラミックの例にはジルコン酸チタン酸鉛、ジルコニア、およびアルミナを含む。個々の粒子の典型的な寸法は2μm～10nmである。

40

【0026】

記載のように、溶剤担体を開始材料または固体装填物に102で添加する。典型的には、この溶剤担体は体積百分率で5%～60%の開始材料を含むであろう。この溶剤担体は化学プロセスおよび／またはトライボロジカルな作用の結果として印刷ヘッド9に破壊的に干渉しないように選択しなければならない。したがつて、当然そのような磨耗が受容可能であるとみなされない場合には、トライボロジカルな衝撃を与えるあるタイプの開始材料が回避されるべきであるように、トルエンまたはアセトンなどの溶剤が回避されるべき

50

である。同様に、開始材料は、例えば閉塞の形成によって印刷ヘッド9の動作を妨げるかもしない開始材料の凝集をもたらすのに十分な静電力またはファンデルワールス力を示さないように選択されるべきである。この溶剤は印刷ヘッド9を濡らすその能力に関して、および一旦媒体5と接触したインクの乾燥時間を定める目的に關しても選択されるべきである。水性または非水性溶剤の選択も開始材料の性質に左右される。非水性分散剤の例には、乳酸エチルや、エタノールおよびプロパン-2-オール、エチレングリコールおよび他のアルコールを組み合わせたものを含むアルコールをベースにしたものがある。水性溶剤の場合、エタノールなどの少量のアルコールを添加して、印刷ヘッド9を濡らすことのできる最後のインク組成を確実にするのに必要な濡れ性を提供することが必要であることがわかった。

10

【0027】

溶剤に加えて、固体材料および溶剤の混合物に分散剤または界面活性剤を添加すること 104 も有利であることがわかった。当然ながら水性溶剤と共に使用するのに界面活性剤が特に適していることを理解されたい。分散剤または界面活性剤の分子構造は、各々の分子がその材料と相溶性がある端部およびその溶剤と相溶性のある別の端部を有しているようなものである。この結果、分散剤または界面活性剤は溶剤を材料に結合させる。界面活性剤か分散剤かの選択は、その組成物の成分間に形成される界面の性質に左右される。当然ながら、分散剤は固相と液相との間にのみ界面を形成することができるが、界面活性剤は固相と液相との間のみならず、固相間、固相-液相間、固相-気相間、液相-液相間、液相-気相間にも界面を形成することができる。

20

【0028】

好ましい結果を達成した調合の一例は、体積百分率で 5 % の酸化銀、重量百分率で酸化銀の質量の 2 % の分散剤としての E F H K 4 4 0 を含み、残りはエタノール/プロパノールの溶剤担体である。

【0029】

次に、得られた混合物をミリングなどのプロセスを用いて 106 でホモジナイズした。このプロセスは何時間も実行されてよい。典型的には、3 時間で十分である。

【0030】

本発明の別の実施形態では（図 4 を参照）、分散剤または界面活性剤を開始材料に 200 で添加し、これを 202 で混合する。典型的には、分散剤または界面活性剤は手で開始剤と混合される。次に、開始材料が体積百分率で結果的に得られる混合物の 5 ~ 60 % を構成するように、ホモジナイズした混合物に十分な溶剤を 204 で添加した。次に、得られた混合物は好適にはさらなるミリングプロセスを用いて約数時間、恐らくは 3 時間 206 でホモジナイズされ得る。

30

【0031】

ノズル 13 内の空洞化または閉塞を避けるために、インクが印刷ヘッド 9 を通過する間にその粘度を制御することが重要であることも実験から認められている。インクの粘度は周囲温度において、すなわち約 16 °C ~ 35 °C の温度において 10 ~ 60 cP s であることが好ましいであろう。粘度は 20 ~ 50 cP s の範囲から選択されることがより好ましい。

40

【0032】

典型的には、印刷ヘッド 9 の製造業者は、印刷ヘッド 9 から上手く付着させられるインクに適していると製造業者が考える粘度の範囲を提供する。驚くべきことに、印刷ヘッド製造業者が特定した範囲外の粘度を有しているにもかかわらず、本発明のインクは依然として上手く印刷されるであろうことがわかった。これは推奨される粘度範囲を決定したときに製造業者が考えたインクタイプが、その所望の特性が本発明のものとは大きく異なることによるものであると考えられる。一例を挙げると、乾燥時間は従来の印刷オペレーションに適していると知られているインクに関連する重要な属性であるが、乾燥時間がさらに一層長くなり得る本発明のインクには当てはまらない。また、印刷ヘッド 9 からインクがその上に吐出され得る媒体 5 の性質も、インクの粘度または粘度範囲の選択の際

50

のファクタである。媒体 5 に向けての送出時点でインクの粘度を制御することによって、インクの液滴の形状および大きさを最適化して、媒体要件を満たしつつ構造体の形成を容易にすることが可能となる。

【0033】

インクを用いて多次元の構造体を形成するとき、構造体の形成中にその統合性を制御する工程を行わないと、物理的統合性の欠如が形成された構造体に生じ得ることも実験的にわかっている。

【0034】

図 3 および 4 を再度参照すると、上記問題の両方に対処するためには、ホモジナイズした混合物にさらなる成分、すなわち結合剤を添加すること 108、208 が有用であることが認められた。溶剤、開始剤、および分散剤または界面活性剤の混合物に添加される結合剤のタイプおよび分量が、形成された構造体の必要な複雑性および上記の所望の粘度を決定するファクタによって再度決定される。結合剤自身が選択された溶剤中で可溶性でなければならず、また、例えば浸出または焼成などの印刷後のプロセスによって形成された構造体から除去可能でなければならぬ。いくつかの適した結合剤は非水アルコール系の溶剤用のポリビニルアルコール (PVA) およびポリビニルチラール (PVB) であることがわかった。ラテックスは水性溶剤に対する適した結合剤であることがわかった。

10

【0035】

材料の凝集し易い性質を壊すために、インク調製の最終工程 110、210 を攪拌に晒す。ホーンまたは別の場合には超音波槽として知られている、超音波プローブの使用などの超音波技術が凝集を壊す際に有効であることがわかっている。開始材料の凝集し易さは閉殻分子間の相互作用であるファンデルワールス力に起因するものであり、極性分子の一部の電荷間の相互作用に起因するものであると考えられる。典型的には、大きな凝集を壊せるように超音波攪拌に必要な時間間隔は最大約 5 分、好適には約 2 分である。

20

【0036】

インクの粘度測定直前に、かつ以下に詳細に記載する付着プロセスにおいてインクを利用する前にも、そのような攪拌 110、210 を行うことが有用であることがわかった。

【0037】

一旦インクが攪拌され、大きな凝集が壊されたら、材料が凝集して沈殿物が形成される機会を最小限に抑えるようにできるだけ早くインクを使用すること 112、212 が有用であることがわかった。それにもかかわらず、上記の方法で調製したインクは、攪拌 110、210 を行って形成された沈殿物を除去すれば、後日に使用できることがわかった。上記方法で調合したインクは約 6 カ月以上も完全に沈殿しているであろうことが想定される。したがって、超音波プローブ 15 がプリンタ 1 自身内の貯蔵器 11 の中に組み込まれてよく、攪拌されたインクが実質的に印刷ヘッド 9 に送り込まれる。

30

【0038】

使用中、プリンタ 1 の貯蔵器 11 には上記手順で調製されたインクが充填される。上記のように、プリンタ 1 自身がベッド 7 上に設置された媒体 5 の、x および y 座標で定められた特定の場所にインクを送り届けることができる。さらにベッド 7 自身を z 方向に移動することができるので、ベッド 7 を z 方向に移動させる前および選択された x および y 座標に材料を付着させる前に、インクを媒体 5 上の多数の x および y 座標ならびに固定された z 位置に付着させることができ。このようにして、3 次元を有する構造体 500 を媒体 5 上に形成することができる (図 5a および 5b)。ベッド 7 を印刷ヘッド 9 に対して固定位置に保持した状態で媒体 5 上にインクを付着させることによって 2 次元の構造体 600 (図 6a および 6b) を形成することができることは明白である。

40

【0039】

印刷ヘッド 9 およびベッド 7 各々の制御はソフトウェア制御下におかれ得ることが理解されよう。したがって、コンピュータ支援設計 (CAD) ソフトウェアを用いて構造体のデザインを生成することができ、このデザインは次にプリンタによって構造体のコンピュータ支援製造 (CAM) において利用され得る。例えば、構造体のデザインはピクセル化

50

されたビットマップを用いて生成され得る。ソフツウェアはビットマップの1画素がインクの1滴を表すようにそのビットマップを解釈する。このようなビットマップの重ね合わせられたセットを参照することによって、3次元構造体が形成され得る。これによって独自の構造体を1滴ごとの土台の上に設計および製造することが可能となり、複雑な幾何学形状およびハイブリッド構造体を実現することができる。

【0040】

図7a～7dは多数の種々の構造体700がポリマー性脱離膜5上に付着された一続きの層から形成され得る状態を示す断面図である。当然ながら、以下に示す構造体700内に付着されるインクに使用される特定の固体装填物は構造体700の機能に左右される。例えば、固体電解質型燃料電池はアノード、電解質、およびカソードのほか積層の形成を促進するのに必要な任意の相互接続部を含むであろう。

10

【0041】

次の図では、特定の幾何学形状は、固体電解質型燃料電池または微小電気機械システム(MEMS)に応用されるかもしれないような達成されうる複雑な構造体の種類の例であり、このような2つのタイプのデバイスを取ることが意図される。

【0042】

図7aでは、第1の層701はポリマー性脱離膜5上に直接付着される。この第1の層701は一定の厚さであり、所定のナノメートルサイズの固体装填物を含んだインク11の第1の貯蔵器から、該貯蔵器に接続された印刷ヘッド9を用いて送出される。第1の層701上に付着される第2の層702はまず対応する印刷ヘッド9を用いて第2の貯蔵器11から材料を送り届けることによって形成される。しかし、この層702のある厚さが達成されると、異なるナノメートルサイズの固体装填物を有するインクを含んださらなる貯蔵器11に接続された別の印刷ヘッドを用いて、インクが2つの領域703a、703b内に付着される。最後に、第2の貯蔵器からの材料の付着が停止し、さらなる貯蔵器からのインクがそのデバイスの断面全体にわたって途切れのない層704として送り届けられる。

20

【0043】

同じく図7bでは、各々の貯蔵器11に接続された両第1および第2印刷ヘッド9a、9bを用いて構造体の断面の関連する部分の上に選択されたインクを付着させることによって包含物702は形成される。この包含物自身は付着後の焼結または類似の操作の後に構造体の断面内に空洞が残ったままになるように逸散性材料から形成され得る。

30

【0044】

図7cでは、インクが勾配状の量で、各々一定の厚さである2つの層701、702の最初のセットから形成された構造体の断面上に703で付着された勾配状の構造体700が示されている。

【0045】

図7dでは、印刷ヘッド9、およびそこに適切に設置された、適切に充填されたインク701、702を含んだ貯蔵器11、ならびに逸散性材料を制御して、付着後の工程で除去して空洞を形成することのできる逸散性材料703の中心部分を有する管状の断面を製造する方法が示されている。

40

【0046】

上記例は達成され得る構造体700の種類の点で制限することを意図したものではないことが理解されよう。

【0047】

構造体の生成のこのような柔軟性は、電池間の金属または他の形態の相互接続部が積層の他の要素と共に付着され得る固体電解質型燃料電池の製造に特に応用できる。その結果、先行技術では必要とされる一連の積層および焼結工程ではなく、1回の工程で、完全な積層を形成し、統いて焼結することができる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

50

【図 1】本発明のある態様で使用されるインクジェットプリンタを示す略図である。

【図 2】図 1 のプリンタと共に使用される印刷ヘッドを示す略図である。

【図 3】本発明のある態様で使用されるインク調合の方法を示すフローチャートである。

【図 4】本発明のある態様で使用されるインク調合の別 の方法を示すフローチャートである。

【図 5 a】本発明の方法により付着された構造体の例を示す立面図である。

【図 5 b】本発明の方法により付着された構造体の例を示す平面図である。

【図 6 a】本発明の方法により付着されたさらなる構造体の例を示す立面図である。

【図 6 b】本発明の方法により付着されたさらなる構造体の例を示す平面図である。

【図 7 a】本発明のさらなる態様の構造体の例を示す図である。

10

【図 7 b】本発明のさらなる態様の構造体の例を示す図である。

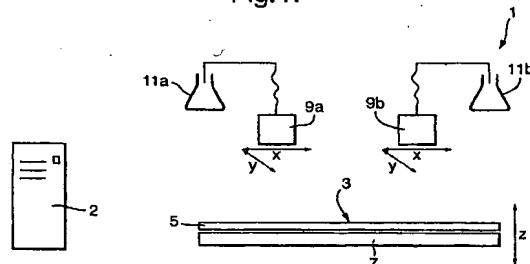
【図 7 c】本発明のさらなる態様の構造体の例を示す図である。

【図 7 d】本発明のさらなる態様の構造体の例を示す図である。

【図 8】先行技術の固体電解質型燃料電池を示す略図である。

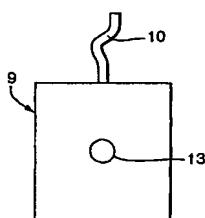
【図 1】

Fig.1.



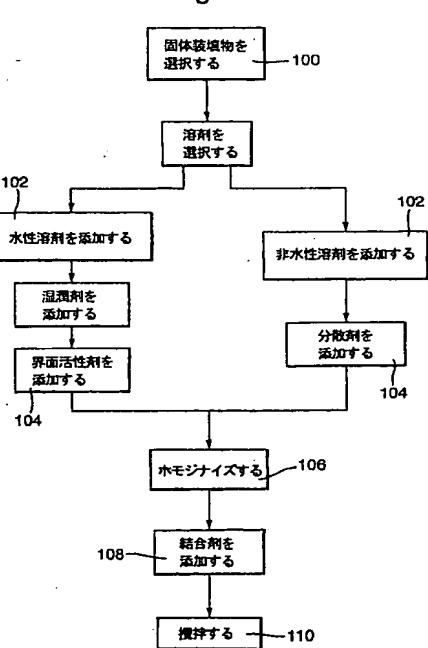
【図 2】

Fig.2.

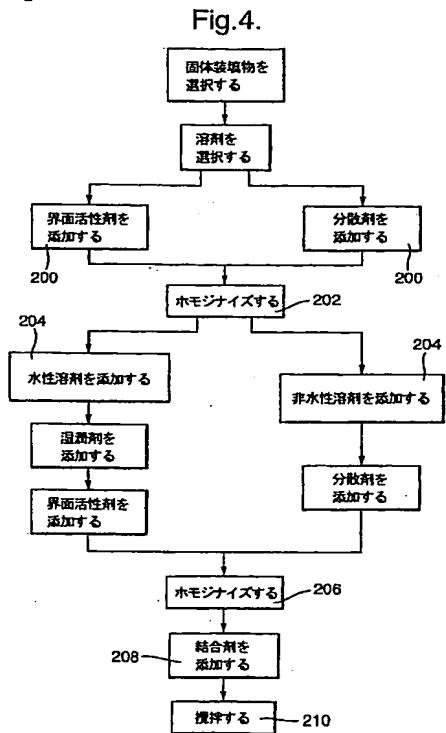


【図 3】

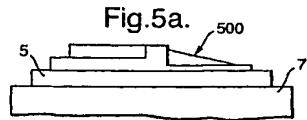
Fig.3.



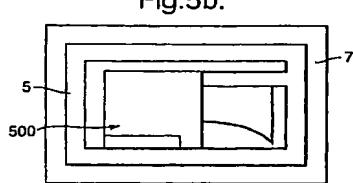
【図 4】



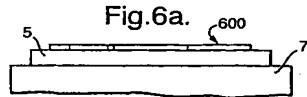
【図 5 a】



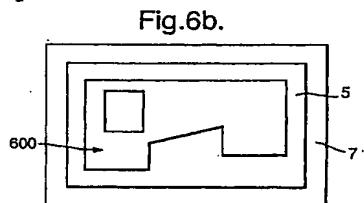
【図 5 b】



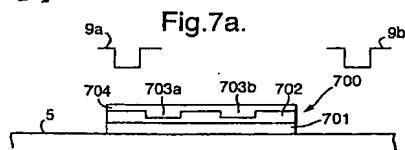
【図 6 a】



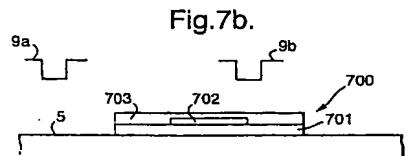
【図 6 b】



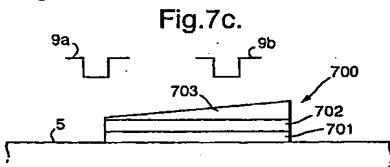
【図 7 a】



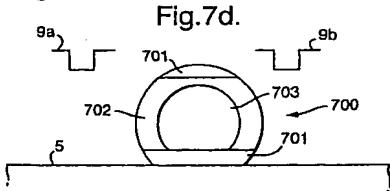
【図 7 b】



【図 7 c】



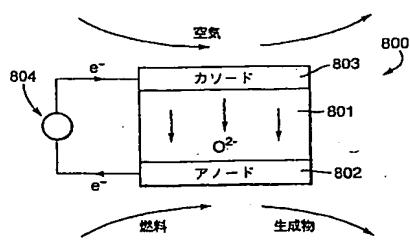
【図 7 d】



【図 8】

Fig.8.

先行技術



【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. /GB2004/000045 |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D11/00 B29C67/00 H01M8/12 H01M4/88 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D H01M B29C B41J | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 00/00335 A (STANFORD RES INST INT) 6 January 2000 (2000-01-06) page 2, lines 10-15 page 18, columns 13-20 claims 1,17 | 1,4,6,7, 9,10,12, 13 |
| X | US 2002/105080 A1 (SPEAKMAN STUART) 8 August 2002 (2002-08-08) paragraphs '0187!, '0231!; claims 1-23 | 1-4,6,13 |
| X | EP 1 238 708 A (SEIKO EPSON CORP) 11 September 2002 (2002-09-11) paragraphs '0074!, '0075!; claims 1-12; figure 1 | 1,4,6,7, 9,10,13 |
| | | -/- |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Further documents are listed in the continuation of box C. | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| * Special categories of cited documents: | | |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | | |
| *E* earlier document but published on or after the International filing date | | |
| *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | | |
| *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | |
| *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed | | |
| *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention | | |
| *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | | |
| *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art | | |
| *Z* document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the International search | Date of mailing of the International search report | |
| 20 January 2005 | 31/01/2005 | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Reich, C | |

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No /GB2004/000045 |
|--|---|--|
| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 99/13994 A (BASHIN SUNITY ; ANNAVAAJULA DURGA (US); STANFORD RES INST INT (US); NI) 25 March 1999 (1999-03-25) page 9, paragraph 1 | 1-15 |
| A | WO 00/69007 A (RYBA GAIL N ; SANDIA CORP (US); BARRON CAROLE C (US); HECHT ANDREW (US) 16 November 2000 (2000-11-16) page 27, line 8 - page 28, line 2 | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
/GB2004/000045

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|---|--|
| WO 0000335 | A | 06-01-2000 | US 5980813 A AU 4553099 A CA 2334517 A1 EP 1117518 A1 JP 2002519212 T WO 0000335 A1 US 6146716 A | 09-11-1999 17-01-2000 06-01-2000 25-07-2001 02-07-2002 06-01-2000 14-11-2000 |
| US 2002105080 | A1 | 08-08-2002 | GB 2330451 A GB 2330331 A US 2003076649 A1 US 2004151014 A1 AU 9451098 A CA 2306384 A1 EP 1027723 A2 GB 2376344 A ,B GB 2376555 A ,B GB 2376566 A ,B WO 9919900 A2 GB 2369087 A ,B | 21-04-1999 21-04-1999 24-04-2003 05-08-2004 03-05-1999 22-04-1999 16-08-2000 11-12-2002 18-12-2002 18-12-2002 22-04-1999 22-05-2002 |
| EP 1238708 | A | 11-09-2002 | JP 2002196127 A EP 1238708 A1 CN 1400927 T WO 0232582 A1 US 2002054197 A1 | 10-07-2002 11-09-2002 05-03-2003 25-04-2002 09-05-2002 |
| WO 9913994 | A | 25-03-1999 | US 5980998 A AU 749943 B2 AU 9383498 A CA 2302252 A1 EP 1028818 A1 JP 2001516805 T WO 9913994 A1 US 6548122 B1 | 09-11-1999 04-07-2002 05-04-1999 25-03-1999 23-08-2000 02-10-2001 25-03-1999 15-04-2003 |
| WO 0069007 | A | 16-11-2000 | AU 4993200 A CA 2370899 A1 CN 1349670 T EP 1190460 A1 JP 2002544649 T WO 0069007 A1 US 2002122972 A1 | 21-11-2000 16-11-2000 15-05-2002 27-03-2002 24-12-2002 16-11-2000 05-09-2002 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,CH,CM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,CN,CQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,CB,CD,CE,CH,CM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100124855

弁理士 塙倉 道明

(72)発明者 ライト, エマ・ピクトリア

イギリス国、ハンプシャー・ジー・ユー・14・0・エル・エツクス、ファーンボロー、アイベリ
ー・ロード、コーデイ・テクノロジー・パーク、キネティック・リミテッド

(72)発明者 ゴア, ジヨナサン

イギリス国、ハンプシャー・ジー・ユー・14・0・エル・エツクス、ファーンボロー、アイベリ
ー・ロード、コーデイ・テクノロジー・パーク、キネティック・リミテッド

(72)発明者 ホーパー, アラン

イギリス国、ハンプシャー・ジー・ユー・14・0・エル・エツクス、ファーンボロー、アイベリ
ー・ロード、コーデイ・テクノロジー・パーク、キネティック・リミテッド

(72)発明者 ウオーカー, ローラ・ダイアン

イギリス国、ハンプシャー・ジー・ユー・14・0・エル・エツクス、ファーンボロー、アイベリ
ー・ロード、コーデイ・テクノロジー・パーク、キネティック・リミテッド

F ターム(参考) 4D075 AC07 AC84 DC21

5H026 AA06 BB04 EE11 EE18 HH03